第29卷 第3期
2015年3月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 3
March 2015

N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料的制备和光催化性能*

曹 萍[1] 白 越[2]

1. 长春工程学院理学院 长春 130012
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 长春 130033

摘 要 制备了N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料。红外光谱和紫外可见漫反射吸收光谱的结果表明, 这种复合材料在紫外和可见光区均有很强的吸收。研究了复合材料光催化降解甲基橙的效率, 结果表明: 聚氯乙烯的复合减少了电子-空穴的复合几率, 也拓宽了整个体系的可见光谱响应范围, 提高了复合材料在可见光照射下的光催化性能。

关键词 复合材料, ZnO, 光催化剂, 聚氯乙烯

分类号 TB332, 0643 文章编号 1005-3093(2015)03-0213-03

Preparation and Photocatalytic Properties of N-doped Nano-ZnO/PVC Composites

CAO Ping[1**] BAI Yue[2]

1. Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China
2.Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 11104018&11372309, and Education Department of Jilin Province Nos.2012284 & 2014321.

Manuscript received February 19, 2014; in revised form September 17, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0431)85711459, E-mail: pingshuicao@126.com

ABSTRACT A nitrogen doped nano-ZnO/PVC composite was prepared. The composite exhibits strong absorption in the ultraviolet and visible light regions according to measurement results by FT-IR and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The effect of the composite on the photocatalytic degradation of methyl orange was examined. The results show that the existence of PVC in the composite can reduce the annihilation probability of electrons with cavities within ZnO, thereby broaden the spectral response range and correspondingly enhance the photocatalytic efficiency of the composite in visible light.

KEY WORDS composites, ZnO, photocatalyst, PVC

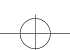
利用太阳能半导体光催化技术可将污染物降解成H_2O和无机离子, 没有二次污染和毒害, 还可重复使用。因此, 半导体光催化技术是国内外众多机构的研究热点, 有广阔的应用前景。

ZnO有宽禁带、高活性等特点, 作为一种半导体光催化材料越来越受到人们的关注[1-7]。但是, ZnO作为光催化剂降解有机污染物有两个关键问题极待解决: 第一, 光生载流子(电子和空穴)的高复合率使其光催化反应效率较低; 第二, 只能被紫外光激发, 而太阳光谱中紫外光(400 nm以下)不到5%, 因此光利用率很低。在太阳光谱中可见光(400−700 nm)占43%, 如果研制出能利用大部分或全部可见光的光催化剂, 可大大提高光催化效率。本文制备N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料, 研究其结构、光学性质和光催化性能。

1 实验方法

主要实验用原料: $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, 乌洛托品($C_6H_{12}N_4$), KNO_3, 甲醇, 聚氯乙烯四氢呋喃, 甲基橙和氨气。

* 国家自然科学基金11104018、11372309和吉林省教育厅2012284、2014321资助项目。
2014年2月19日收到初稿; 2014年9月17日收到修改稿。
本文联系人: 曹 萍



用电化学沉积方法制备纳米ZnO, 并用NH_3等离子体对其处理, 将N掺杂到ZnO晶格中制备出N掺杂的纳米ZnO[9]。将0.8 g N掺杂纳米ZnO加入到100 ml甲醇溶液中, 用超声分散和磁力搅拌以形成混合均匀的溶液。将聚氯乙烯四氢呋喃溶液逐渐滴加入甲醇溶液中并搅拌均匀, 分离后在85℃下烘干, 然后在220℃煅烧1 h, 得到N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料。

将甲基橙溶液作为模拟污染物进行光催化实验。光源为15W普通照明用荧光灯, 用分光光度计测定不同时间甲基橙溶液浓度的变化。

2 结果和讨论

图1给出了N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料的扫描电镜照片。从图1可以看出, 与N掺杂的纳米ZnO相比[8]与聚氯乙烯的复合并没有改变基本结构, 但是复合材料的粒径有所减小, 均匀性也有所降低。这可能是与聚氯乙烯复合导致的。

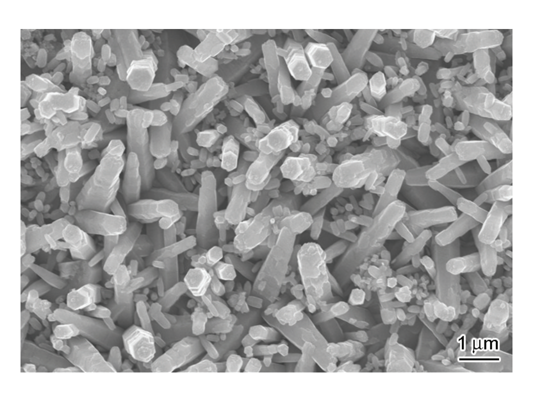


图1 N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料的SEM照片

Fig.1 SEM picture of N doped nano-ZnO/PVC

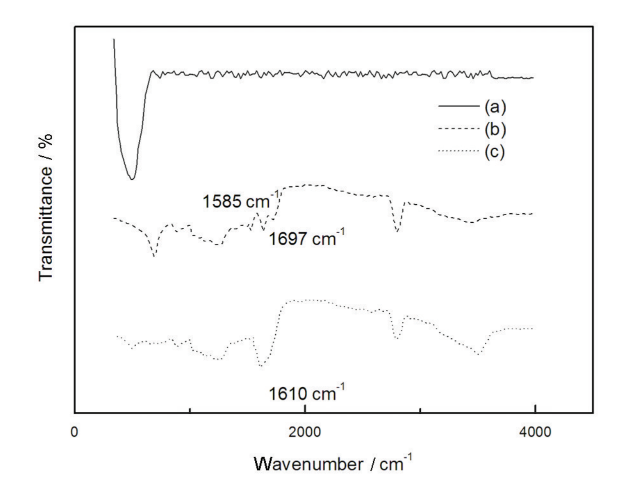


图2 N掺杂的纳米ZnO、PVC以及复合材料样品的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of N-doped nano-ZnO (a), PVC (b) and N-doped nano-ZnO/PVC (c)

为了研究聚氯乙烯的复合引起的材料结构性质的变化, 测量了样品的红外光谱, 如图2所示。图2给出了N掺杂ZnO(a), 聚氯乙烯(b)和复合材料(c)的红外光谱图。对比图2b和c, PVC在1585cm^{-1}和1697 cm^{-1}处的峰在复合材料中变成了一个较强的1610 cm^{-1}的峰。此峰应为共轭双键伸缩振动吸收峰[9], 其强度比PVC峰有增强, 这是复合材料共轭链增强导致的结果。

图3给出了样品的紫外可见漫反射吸收光谱。从图3可见, N掺杂的纳米ZnO在380−800 nm的可见光区有吸收, 但吸收很弱, 在紫外光区的200−380 nm有较强的吸收峰, 而复合材料在紫外和可见区的200−800 nm之间均有较强的吸收。复合材料在紫外光区的吸收稍低于N掺杂的纳米ZnO, 因为紫外光区的吸收以ZnO吸收为主, 而聚合物的复合使得其吸收有所降低; 复合材料在可见光区的吸收远高于N掺杂的纳米ZnO, 是聚合物复合产生的共轭复合物上电子转移引起的。

在荧光灯照射下将0.13 g复合材料加入到100 mL 15 mg/L的甲基橙溶液中, 所得基橙溶液降解的动力学曲线如图4所示。图4表明, 复合材料具有更高的光催化效率, 当反应时间为8 min时甲基橙溶液的降解率达到99.5%, 而N掺杂的纳米ZnO光催化效率大约在10%。由此可见, 复合材料光催化剂的光催化活性较高。其原因是, 复合材料对可见光的吸收远高于N掺杂的纳米ZnO。同时还可以看出, 随着光催化时间的延长甲基橙的降解速率下降。其原因是, 在反应过程中某些反应中间物在催化剂表面累积而占据了活性位, 使复合材料的催化活性降低。

N掺杂的ZnO纳米材料与聚氯乙烯复合后, 在可见光的照射下电子可从聚合物转移到ZnO纳米粒子的导带上, 而纳米粒子价带上的电子转移到聚

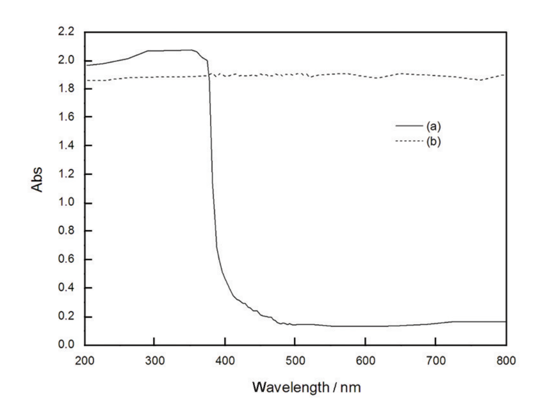


图3 N掺杂的纳米ZnO和复合材料样品的紫外可见漫反射吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of N-doped nano-ZnO (a) and N-doped nano-ZnO/PVC (b)

氯乙烯上。这就减少了电子-空穴的复合几率, 也拓宽了整个体系的可见光谱响应范围, 使复合材料在可见光照射下的光催化性能大大提高。

3 结　论

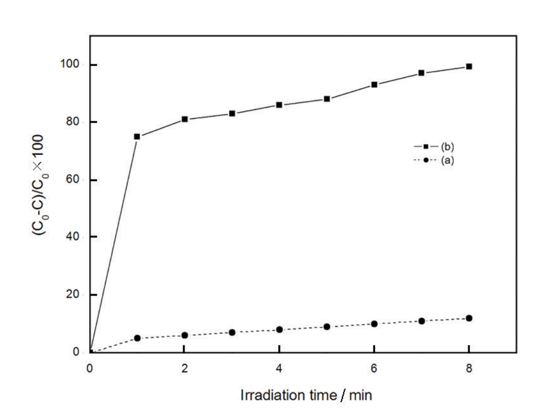


图4　N掺杂的纳米ZnO和复合材料的光降解效率与时间变化关系

Fig.4 Degradation ratio versus time curve of N-doped nano-ZnO (a) and N-doped nano-ZnO/PVC (b)

N掺杂纳米ZnO/聚氯乙烯复合材料扩展了吸收光谱响应范围, 在200 nm−800 nm间均有较强的吸收。降解甲基橙溶液的结果表明, 复合材料高光催化效率的原因是在降低空穴电子复合效率的同时还拓宽了光谱响应范围。

参 考 文 献

1 Zhongyuan He, Qinghong Zhang, Yaogang Li, Hong zhi Wang. Distribution-tunable growth of ZnO nanorods on the inner walls of microcapillaries from reverse micelle deriving seed patterns, Materials Chemistry and Physics, **119**(1-2), 222(2010)

2 Zhongyuan He, Yaogang Li, Qinghong Zhang, Hongzhi Wang. Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO_2 nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental, **93**(3-4), 376 (2010)

3 Y. F. Zhu, W. Z. Shen, Synthesis of ZnO compound nanostructures via a chemical route for photovoltaic applications, Applied Surface Science, **256**(24), 7472(2010)

4 Xu F, Zhang P, Navrotsky A, Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: synthesis, surface energy, and photocatalytic activity, Chemistry of Materials, **19**(23), 5680(2007)

5 P. S. Casey, C. J. Rossouw, S. Boskovic, Incorporation of dopants into the lattice of ZnO nanoparticles to control photoactivity, Superlattices and Microstructures, **39**(1-4), 97(2006)

6 Maolin Zhang, Taicheng An, Xiaohong Hu, Preparation and photocatalytic properties of ananometer ZnO-SnO_2 coupled oxide, Applied Catalysis A: General, **260**(2), 215222(2004)

7 Jing Liqiang, Wang Dejun, Wang Baiqi, Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **244**(1-2), 193(2006)

8 CAO Ping, BAI Yue, Preparation and photocatalytic properties of N-doped nano-ZnO, Chin. J. Lumin, **34**(10), 1328(2013)
(曹　萍, 白　越, N掺杂纳米ZnO的制备及光催化性能, 发光学报, **34**(10), 1328(2013))

9 ZHAO Yaoxing, SUN Xiangyu, *Spectral identification of organic molecular structure*, (Beijing, Science Press, 2001) p.382
(赵瑶兴, 孙祥玉, 有机分子结构光谱鉴定, (北京, 科学出版社, 2001)p.382)

